



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 48/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

629 838

②① Gesuchsnummer:	11157/77	⑦③ Inhaber:	Harmon Colors Corporation, Haledon/NJ (US)
②② Anmeldungsdatum:	13.09.1977		
③③ Priorität(en):	17.09.1976 US 724150	⑦② Erfinder:	Herman Gerson, New York/NY (US) John F. Santimauro, Wyckoff/NJ (US) Lawrence R. Lerner, Livingston/NJ (US)
②④ Patent erteilt:	14.05.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.05.1982	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Chinacridonen.

⑤⑦ Chinacridon und seine Derivate werden erhalten, indem man eine 2,5-Diarylaminoterephthalsäure und einen Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem, das Äthylenglykol und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei das Äthylenglykol in einer Menge von 0,25 bis 4 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil 2,5-Diarylaminoterephthalsäure und die organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser aus dem flüssigen System durch Verdampfung zu entfernen.

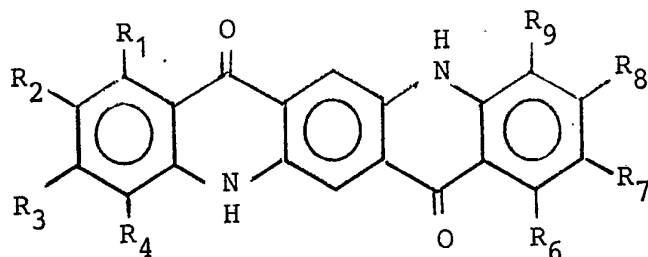
Die Chinacridone sind wichtige technische lichtechte Pigmente und werden in grossem Umfang beispielsweise in Autolacken, Textildruckfarben und in Anstrichstoffen für Gebäude verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Chinacridon und seinen Derivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine 2,5-Di-arylaminoterephthalsäure und einen Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem, das Äthylenglykol und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei das Äthylenglykol in einer Menge von 0,25 bis 4 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil 2,5-Diarylamino-

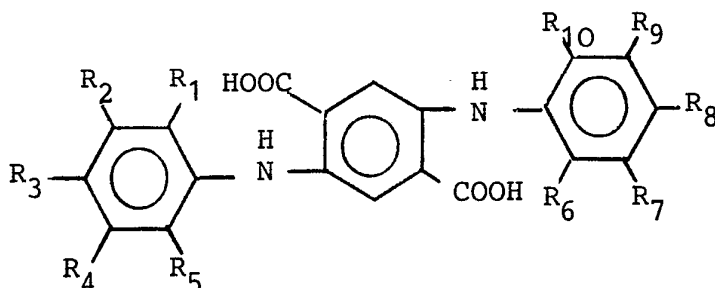
terephthalsäure und die organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser aus dem flüssigen System durch Verdampfen zu entfernen.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Chinacridonen der Formel



worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈ und R₉ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Alkylreste, Halogenatome, Trifluormethylreste, Alkoxyreste, Carboxylgruppen, Carboalkoxyreste, Sulfonsäurereste, Nitrogruppen, Aminogruppen,

20 Alkylaminogruppen, Mercaptogruppen, Alkylmercaptogruppen, Arylazogruppen oder Arylreste stehen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine 2,5-Diarylamino-terephthalsäure der Formel



in der R₅ und R₁₀ Wasserstoff sind und R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₇, R₈ und R₉ die oben genannten Bedeutungen haben, und einen Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem, das Äthylenglykol und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei das Äthylenglykol in einer Menge von 0,25 bis 4 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil 2,5-Diarylamino-terephthalsäure und die organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser durch Verdampfung aus dem flüssigen System zu entfernen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Flüssigkeit Perchloräthylen, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Chlorbenzol, Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol oder Gemische dieser Flüssigkeiten verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als 2,5-Diarylamino-terephthalsäure 2,5-Di-p-toluidinoterephthalsäure verwendet und als Produkt 2,9-Dimethylchinacridon erhält.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als 2,5-Diarylamino-terephthalsäure 2,5-Di-p-chloranilinoterephthalsäure verwendet und als Produkt 2,9-Dichlorchinacridon erhält.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine 2,5-Diarylamino-terephthalsäure verwendet, die zwei identische Arylaminogruppen aus der aus p-Fluoranilino, p-Trifluormethylanilino, p-Carboxyanilino, p-Carbomethoxyanilino, p-Carboäthoxyanilino, m-Chloranilino, o-Chloranilino, m-Methylanilino, o-Methylanilino und Anilino bestehenden Gruppe enthält, und als Produkt ein symmetrisch substituiertes Chinacridon erhält.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine 2,5-Diarylamino-terephthalsäure verwendet, die

35

zwei ungleiche Arylaminogruppen aus der aus p-Fluoranilino, p-Trifluoremthylanilino, p-Carboxyanilino, p-Carbomethoxyanilino, p-Carboxyäthylanilino, m-Chloranilino, o-Chloranilino, m-Methylanilino, o-Methylanilino und Anilino bestehenden Gruppe enthält, und als Produkt ein asymmetrisch substituiertes Chinacridon erhält.

45

8. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von unsubstituiertem γ-Chinacridon, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,5-Dianilinoterephthalsäure mit einem Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem, das Äthylenglykol und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei das Äthylenglykol in einer Menge von 0,25 bis 4 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil 2,5-Dianilinoterephthalsäure und die organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, in Gegenwart von feinteiligem unsubstituiertem Chinacridon auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser durch Verdampfung aus dem flüssigen System zu entfernen.

55

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das feinteilige unsubstituierte Chinacridon in einer Menge von wenigstens 0,001 Teil pro Teil 2,5-Dianilinoterephthalsäure verwendet.

60

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Flüssigkeit Perchloräthylen verwendet.

65

11. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von im wesentlichen festen Lösungen von Chinacridongemischen, wobei ihr Röntgenbeugungsbild von der Summe der Röntgenbeugungsbilder der das Gemisch bildenden einzelnen Chinacridone verschieden ist, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von 2,5-Diarylamino-terephthalsäuren und einem Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem, das Äthylenglykol und eine organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser aus dem flüssigen System durch Verdampfung zu entfernen.

lenglykol und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei das Äthylenglykol in einer Menge von 0,25 bis 4 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil 2,5-Diarylaminterephthalsäure und die organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser durch Verdampfung aus dem flüssigen System zu entfernen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Flüssigkeit Perchloräthylen verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gemisch von 2,5-Diarylaminterephthalsäuren ein Gemisch von 2,5-Dianilinterephthalsäure mit wenigstens einer 2,5-Diarylaminterephthalsäure aus der aus 2,5-Di-p-chlor-anilinterephthalsäure, 2,5-Di-p-toluidinterephthalsäure, 2,5-Di-o-chloranilinterephthalsäure und 2,5-Di-o-toluidinterephthalsäure bestehenden Gruppe verwendet.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gemisch von 2,5-Diarylaminterephthalsäuren 2,5-Dianilinterephthalsäure und 2,5-Di-p-toluidinterephthalsäure verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chinacridonen, die wichtige technische lichtechte Pigmente sind und in grossem Umfang beispielsweise in Autolacken, Textildruckfarben und in Anstrichstoffen für Gebäude verwendet werden.

Nach einem technisch wichtigen Verfahren erfolgt die Herstellung von Chinacridonen durch säurekatalysierten Ringschluss von 2,5-Diarylaminterephthalsäuren in Polyphosphorsäure, die gewöhnlich als Lösungsmittel für die Durchführung der Ringschlussreaktion bevorzugt wird, da sie sowohl als Lösungsmittel als auch als Säurekatalysator wirksam ist. Dieses Verfahren wird beispielsweise in den US-PSen 3 342 823, 3 257 405, 3 265 699 und 3 940 349 beschrieben. Jedoch können

auch andere Lösungsmittel, z. B. Nitrobenzol, mit einem Säurekatalysator verwendet werden, wie in der US-PS 3 020 279 beschrieben. Ein weiteres bekanntes Verfahren wird beispielsweise in der GB-PS 978 091 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden Chinacridone durch Ringschluss einer 2,5-Diarylaminterephthalsäure in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Äthylenglykol, mit Hilfe eines Säurekatalysators hergestellt. Die bekannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie die Verwendung grosser Mengen teurer Lösungsmittel erfordern, die schwierig und/oder gefährlich zurückzugewinnen sind und Umweltschutzprobleme schaffen.

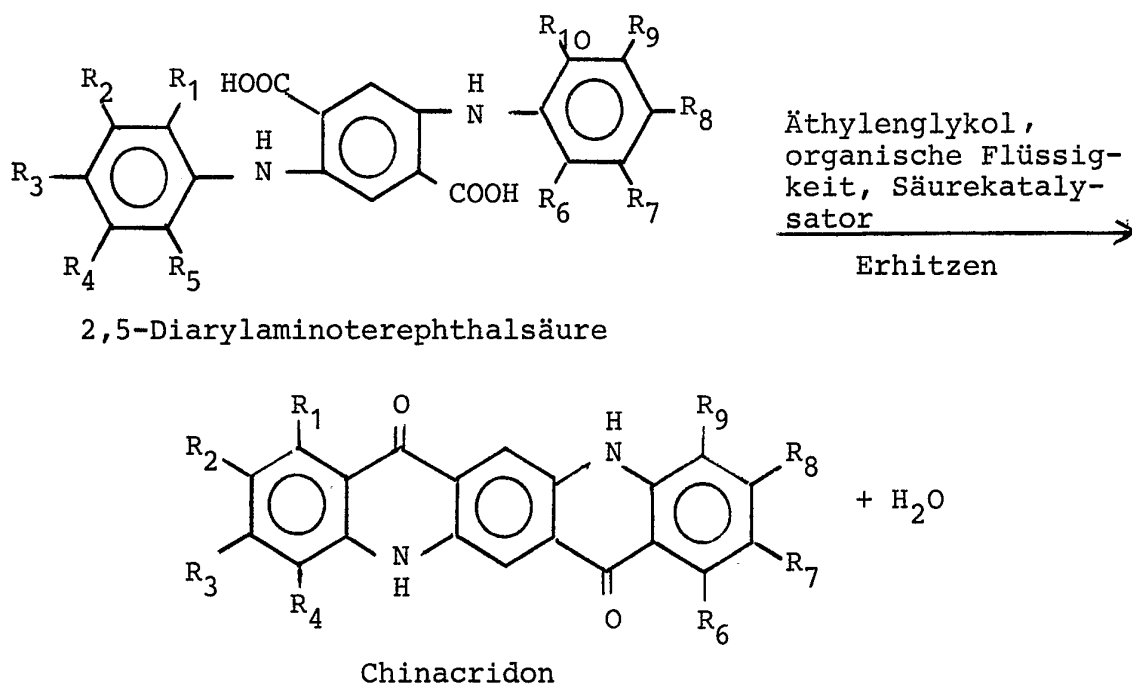
Gegenstand der Erfindung ist ein einfaches, wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Chinacridon und seinen Derivaten unter Verwendung einer begrenzten Menge Äthylenglykol als Lösungsmittel in Gegenwart einer leicht rückgewinnbaren organischen Flüssigkeit.

Die Erfindung ist ferner auf die Herstellung von unsubstituiertem γ -Chinacridon nach einem einfachen und wirtschaftlichen Verfahren gerichtet.

Die Erfindung umfasst ferner die Herstellung von festen Lösungen von Chinacridongemischen nach einem einfachen und wirtschaftlichen Verfahren.

Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von Chinacridon und seinen Derivaten, die als organische Pigmente wertvoll sind, nach einem Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine 2,5-Diarylaminterephthalsäure und einen Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem, das Äthylenglykol und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei das Äthylenglykol in einer Menge von 0,25 bis 4 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil 2,5-Diarylaminterephthalsäure und die organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser aus dem flüssigen System durch Verdampfung zu entfernen. Das erhaltene Chinacridon ist im wesentlichen rein und erfordert keine weitere Reinigung.

Die folgende Gleichung veranschaulicht die allgemeine Reaktion gemäss der Erfindung:



Hierin stehen R_5 und R_{10} für Wasserstoff und $R_1, R_2, R_3, R_4, R_6, R_7, R_8$ und R_9 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, Alkylreste vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogenatome, z. B. Cl, Br, J oder F, Trifluormethylreste, Alkoxyreste vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen, Carboxylgruppen, Carboalkoxyreste vorzugsweise mit 2 bis 5 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Nitrogruppen, Aminogruppen, Alkylaminogruppen vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, Mercaptogruppen, Alkylmercaptogruppen vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, Arylazogruppen vorzugsweise mit 6 bis 18 C-Atomen oder Arylreste vorzugsweise mit 6 bis 18 C-Atomen, und zwar entweder getrennt oder als ankondensierter Ring.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellt das Verfahren zur Herstellung von 2,9-Dimethylchinacridon aus 2,5-Di-p-toluidinterephthalsäure dar, worin R_3 und R_8 Methylreste und $R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7, R_9$ und R_{10} Wasserstoff sind.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bildet das Verfahren zur Herstellung von 2,9-Dichlorchinacridon aus 2,5-Di-p-chloranilinterephthalsäure, worin R_3 und R_8 Chlor und $R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7, R_9$ und R_{10} Wasserstoff sind.

Gemäss einem weiteren bevorzugten Merkmal ist die Erfindung auf die Herstellung von unsubstituiertem γ -Chinacridon nach einem Verfahren gerichtet, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man 2,5-Dianilinterephthalsäure mit einem Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem, das Äthylenglykol und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei das Äthylenglykol in einer Menge von 0,25 bis 4 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil 2,5-Diarylaminterephthalsäure und die organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, in Gegenwart von feinteiligem unsubstituiertem Chinacridon auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser durch Verdampfung aus dem flüssigen System zu entfernen.

Gemäss einem weiteren bevorzugten Merkmal umfasst die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Chinacridongemischen, die im wesentlichen feste Lösungen sind (die dadurch gekennzeichnet sind, dass ihr Röntgenbeugungsbild von der Summe der Röntgenbeugungsbilder der das Gemisch bildenden einzelnen Chinacridone verschieden ist). Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von 2,5-Diarylaminterephthalsäuren und einem Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem, das Äthylenglykol und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei das Äthylenglykol in einer Menge von 0,25 bis 4 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil 2,5-Diarylaminterephthalsäure und die organische Flüssigkeit in einer Menge von wenigstens 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol vorhanden ist, auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser durch Verdampfung aus dem flüssigen System zu entfernen.

Nachstehend werden die Erfindung und bevorzugte Ausführungsformen ausführlich beschrieben.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Umwandlung von 2,5-Diarylaminterephthalsäuren in ihre entsprechenden Chinacridone durch einen säurekatalysierten Ringschluss, bei dem 2 Mol Wasser pro Mol 2,5-Diarylaminterephthalsäure als Nebenprodukt gebildet werden.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Verwendung einer mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbaren organischen Flüssigkeit, die als Verdünnungsmittel für das Äthylenglykol im zweiphasigen flüssigen System und gleichzeitig als Hilfsmittel bei der Entfernung des als Nebenprodukt gebildeten Wassers im Masse seiner Bildung bei der Reaktion wirksam ist.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine 2,5-Diarylaminterephthalsäure mit einem Säurekatalysator in einem flüssigen Zweiphasensystem erhitzt, das Äthylenglykol

und eine organische Flüssigkeit enthält, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar ist, wobei die pro Gew.-Teil 2,5-Diarylaminterephthalsäure erforderliche Äthylenglykolmenge bei den bekannten Verfahren (z. B. bei dem in der GB-PS 978 091 beschriebenen Verfahren) von etwa 10 bis 20 Teilen pro Teil 2,5-Diarylaminterephthalsäure auf etwa 0,25 bis 4 Teile pro Teil 2,5-Diarylaminterephthalsäure bedeutend verringert wird.

Dies ist besonders wichtig vom Standpunkt der Umweltverunreinigung, da durch Senkung der beim Verfahren erforderlichen Äthylenglykolmenge auch die Menge verringert wird, die gewöhnlich als nicht rückgewinnbar verworfen wird. Durch das flüssige Zweiphasensystem werden ferner Chinacridone in hoher Ausbeute und überraschend hoher Reinheit gebildet, die in deutlichem Gegensatz zu Chinacridonen steht, die nach einem Verfahren, bei dem nur Äthylenglykol als organische Flüssigkeit und ein Säurekatalysator verwendet werden, z. B. nach dem Verfahren der GB-PS 978 091 hergestellt werden und den Nachteil aufweisen, dass sie eine für die Farbqualität nachteilige erhebliche Menge von Verunreinigungen enthalten und vor der technischen Verwendung gereinigt werden müssen. Es wird angenommen, dass die Entfernung des als Nebenprodukt gebildeten Wassers im Verlauf des Verfahrens gemäss der Erfindung ein wesentlicher Faktor für die Erzielung hoher Ausbeuten an Chinacridonen von hoher Reinheit im Gegensatz zu den Chinacridonen ist, die nach dem in der GB-PS 978 091 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, wodurch die Notwendigkeit der Reinigung, eines sehr teuren und schwierigen Verfahrensschritts, ausgeschlossen wird.

Die organische Flüssigkeit muss innerhalb des gesamten Temperaturbereichs, der beim Verfahren gemäss der Erfindung zur Anwendung kommt, mit Äthylenglykol und Wasser unmischtbar sein. Es ist jedoch allgemein bekannt, dass die Löslichkeit zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten im allgemeinen mit steigender Temperatur grösser wird, und dass eine geringe Löslichkeit zwischen Äthylenglykol und der organischen Flüssigkeit oder Wasser und der organischen Flüssigkeit auftreten kann. Der hier gebrauchte Ausdruck «nicht mischbar» umfasst somit auch diese geringe Löslichkeit, vorausgesetzt, dass die Löslichkeit das Vorhandensein des flüssigen Zweiphasensystems zwischen Äthylenglykol und organischer Flüssigkeit nicht nachteilig beeinflusst. Die organische Flüssigkeit sollte vorzugsweise ein Nichtlöser für die als Ausgangsmaterial verwendete 2,5-Diarylaminterephthalsäure und das erhaltene entsprechende Chinacridon sein.

Die organische Flüssigkeit hat im allgemeinen einen Siedepunkt von etwa 80° bis 200 °C, vorzugsweise von etwa 110° bis 145 °C. Vorzugsweise wird die organische Flüssigkeit zurückgewonnen, um mögliche Umweltschutzprobleme weitgehend auszuschalten. In einem solchen Fall muss die verwendete organische Flüssigkeit eine Dichte haben, die von derjenigen von Äthylenglykol und Wasser genügend verschieden ist, um die Rückgewinnung der organischen Flüssigkeit und ihre Rückführung in das Reaktionsgemisch zu ermöglichen.

Als typisch für die organischen Flüssigkeiten, die mit Wasser und Äthylenglykol nicht mischbar sind, sind beispielsweise die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffe und die halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu nennen. Bevorzugt von den aromatischen Kohlenwasserstoffen werden Benzol, Toluol und alle Isomeren von Xylol. Von den halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen werden Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol und Trichlorbenzol bevorzugt. Von den halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird als Flüssigkeit Perchloräthylen bevorzugt, weil es nicht entflammbar, ungiftig, leicht zurückzugewinnen und billig ist. Die organische Flüssigkeit wird in einer Menge von wenigstens etwa 2 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol, vorzugsweise in einer Menge im

Bereich von etwa 2 bis 40 Gew.-Teilen pro Gew.-Teil Äthylenglykol verwendet, wobei eine Menge von etwa 8 bis 25 Teilen organischer Flüssigkeit pro Teil Äthylenglykol besonders bevorzugt wird.

Es wurde gefunden, dass Äthylenglykol überraschend wirksam den Ringschluss von 2,5-Diarylamino-terephthalsäure beim Verfahren gemäss der Erfindung fördert und beschleunigt. Verschiedene andere Glykole, z. B. Äthylenglykolmonomethyläther, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Glycerin, wurden erfolglos beim Verfahren gemäss der Erfindung ausprobiert. Es ist beispielsweise möglich, dass Äthylenglykol in den Mechanismus der Ringschlussreaktion der 2,5-Diarylamino-terephthalsäure durch Bildung irgendeiner Art von Glykol-ester als Zwischenprodukt eintritt, jedoch wurde der Mechanismus bisher nicht aufgeklärt.

Die verwendete Äthylenglykolmenge beträgt von 0,25 bis 4 Gew.-Teile pro Gew.-Teil 2,5-Diarylamino-terephthalsäure. Bevorzugt wird eine Menge im Bereich von etwa 0,5 bis 4 Gew.-Teile pro Gew.-Teil 2,5-Diarylamino-terephthalsäure, wobei eine Menge von etwa 0,5 bis 2 Gew.-Teile Äthylenglykol pro Gew.-Teil 2,5-Diarylamino-terephthalsäure besonders bevorzugt wird. Die verringerte Äthylenglykolmenge, die beim Verfahren gemäss der Erfindung erforderlich ist, stellt einen bedeutenden wirtschaftlichen Vorteil gegenüber den bekannten Verfahren dar, bei denen grössere Mengen erforderlich sind.

Als Säurekatalysatoren eignen sich beispielsweise die Mono- und Disulfonsäuren von Benzol, Toluol, Xylol, p-Dichlorbenzol, Naphthalin, Nitrobenzol und Chlor-p-xylol. Perchlorsäure und die Alkylsulfonsäuren, beispielsweise Methansulfonsäure, sind ebenfalls geeignet. Die Arylsulfonsäuren, die bevorzugt werden, können direkt zugesetzt oder durch Verwendung stöchiometrischer Mengen von mit «Sulfan» (Hersteller Allied Chemical Corporation) stabilisiertem flüssigem Schwefeltrioxyd und der entsprechenden aromatischen Komponente in situ gebildet werden. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator pflegen unreine Chinacridone als Produkte gebildet zu werden, so dass die Aryl- oder Alkylsulfonsäuren bevorzugt werden. Im allgemeinen wird der Säurekatalysator in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 4 Teilen pro Teil 2,5-Diarylamino-terephthalsäure verwendet, wobei ein Bereich von etwa 0,2 bis 1,5 Teilen pro Teil 2,5-Diarylamino-terephthalsäure bevorzugt wird.

Das Verfahren besteht im allgemeinen darin, dass man ein Gemisch aus organischer Flüssigkeit, Säurekatalysator, Äthylenglykol und 2,5-Diarylamino-terephthalsäure erhitzt und dann rührt und auf eine Temperatur erhitzt, die genügend hoch ist, um das als Nebenprodukt gebildete Wasser durch Verdampfung aus dem flüssigen System zu entfernen, und diese Temperatur unter Rühren im allgemeinen während einer Zeit von etwa 8 bis 24 Stunden, vorzugsweise von etwa 8 bis 16 Stunden aufrecht erhält.

Nach Beendigung der Erhitzungszeit wird normalerweise das gebildete Chinacridon vom Reaktionsgemisch durch Abfiltrieren oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Anschliessend wird in der Regel das erhaltene Chinacridon zur Entfernung geringer Mengen von etwa nicht umgesetzter 2,5-Diarylamino-terephthalsäure mit heissem verdünntem Alkali behandelt, worauf es abfiltriert, alkalifrei gewaschen und getrocknet wird.

Als Alternative kann das Verfahren in einem Druckgefäss durchgeführt werden, vorausgesetzt, dass das als Nebenprodukt gebildete Wasser während des Reaktionsablaufs entfernt wird. Die Modifikationen, die hinsichtlich der Wahl des Drucks, der Erhitzungsdauer und der organischen Flüssigkeit vorgenommen werden, sind für den Fachmann offensichtlich.

Die Temperatur, die zur Entfernung des als Nebenprodukt gebildeten Wassers aus dem flüssigen System durch Verdamp-

fung genügt, ist die Rückflusstemperatur des Wasser, Äthylenglykol und die organische Flüssigkeit enthaltenden flüssigen Systems. Der hier gebrauchte Ausdruck «Rückflusstemperatur» bezieht sich nur auf die Temperatur, bei der Flüssigkeitsdämpfe sich aus dem Gemisch von Wasser und dem flüssigen Zweiphasensystem zu bilden beginnen und durch äusseres Kühlen kondensiert werden. Er bedeutet nicht, dass die gesamten Dämpfe nach ihrer Kondensation vollständig in das Reaktionsgemisch zurückgeführt werden. Die zu Beginn gebildeten Dämpfe müssen Wasser enthalten und enthalten wahrscheinlich Äthylenglykol und die organische Flüssigkeit. Die Dämpfe können binäre oder ternäre konstant siedende Gemische oder Azeotrope enthalten oder einfach ein Gemisch von Wasserdampf und Dämpfen des flüssigen Zweiphasensystems oder Dämpfe von Wasser und Äthylenglykol oder nur Wasserdampf sein. Im allgemeinen bestehen die Dämpfe aus Wasser, Äthylenglykol und der organischen Flüssigkeit. Die Rückflusstemperatur des flüssigen Systems ist in erster Linie eine Funktion der einzelnen Siedepunkte der drei Flüssigkeiten im System, d. h. der organischen Flüssigkeit, des Äthylenglykols und des Wassers, und ihres Mengenverhältnisses. Wasser wird ständig als Nebenprodukt im Reaktionsgemisch gebildet und erniedrigt die Rückflusstemperatur durch Senkung der Temperatur des Rückflusses des flüssigen Gemisches. Vorzugsweise werden die organische Flüssigkeit und das Mengenverhältnis im Flüssigkeitsgemisch so gewählt, dass eine Rückflusstemperatur im Bereich von etwa 70° bis 200 °C erreicht wird. Bei Verwendung von Perchloräthylen als organische Flüssigkeit wird vorzugsweise eine Rückflusstemperatur im Bereich von 116° bis 122 °C erreicht.

Die Ausbeuten der beim Verfahren erhaltenen Chinacridone liegen im allgemeinen im Bereich von 90 bis 98% der Theorie. Die erzielten Reinheiten liegen im allgemeinen im Bereich von 90 bis 100% im Vergleich zu einer technisch reinen Chinacridon-Bezugsprobe, gemessen spektrophotometrisch in Schwefelsäure. Die erhaltenen Chinacridone haben eine Reinheit, die kommerziell akzeptierbar ist, und erfordern keine Reinigung.

Bei Verwendung von 2,5-Dianilino-terephthalsäure können die α -, β - und γ -Kristallformen sowie andere wohlbekannte Kristallformen von unsubstituiertem Chinacridon erhalten werden. Das übliche Produkt ist ein Gemisch der β - und γ -Formen, jedoch wird, wie das Röntgendiagramm zeigt, gelegentlich auch eine reine α -, β - oder eine reine γ -Kristallform erhalten.

Die reine γ -Kristallform kann jedoch reproduzierbar in einfacher Weise hergestellt werden, indem eine geringe Menge feinteiliges unsubstituiertes Chinacridon dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird, bevor das flüssige System auf die Rückflusstemperatur gebracht wird. Das feinteilige unsubstituierte Chinacridon ist wahrscheinlich als «Keimkristall» bei der Reaktion wirksam und lenkt die Kristallphase des Produkts. Überraschenderweise ist die Kristallmodifikation des verwendeten «Keimkristalls» unwesentlich für den Reaktionsverlauf. Beispielsweise können die α -, β - oder γ -Modifikationen des «Keimkristalls» verwendet werden; der erzielte Effekt ist in jedem Fall die Lenkung des gebildeten Chinacridons vom Ringschluss der 2,5-Dianilino-terephthalsäure zur γ -Form des unsubstituierten Chinacridons.

Die vorzugsweise verwendete Menge des feinteiligen unsubstituierten Chinacridons beträgt im allgemeinen wenigstens etwa 0,001, insbesondere etwa 0,01 bis 0,1 Gew.-Teil pro Teil 2,5-Dianilino-terephthalsäure. Grössere Mengen können mit entsprechenden Ergebnissen verwendet werden. Vorzugsweise wird ein wässriger Brei, z. B. der nasse abfiltrierte Feststoff von frisch hergestelltem oder frisch gemahlenem Material, des unsubstituierten Chinacridons verwendet. Der Brei wird dann zur Entfernung des Wassers im System im Reaktionsgemisch auf die Rückflusstemperatur erhitzt. In dieser

Weise wird eine feinteilige Form von unsubstituiertem Chinacridon erhalten. Ein feingemahltes trockenes Pulver kann jedoch ebenfalls erfolgreich verwendet werden.

Das Verfahren gemäss der Erfindung kann zur Herstellung von unsubstituierten Chinacridonen sowie substituierten Chinacridonen angewendet werden. Als repräsentative Beispiele von unsubstituierten Chinacridonen, die nach dem Verfahren gemäss der Erfindung hergestellt werden können, sind α -Chinacridon, β -Chinacridon, γ -Chinacridon und Gemische dieser Chinacridone zu nennen. Bevorzugte Ausführungsformen der nach dem Verfahren gemäss der Erfindung hergestellten unsubstituierten Chinacridone stellen die β - und γ -Chinacridone dar.

Als repräsentative Beispiele von substituierten Chinacridonen, die nach dem Verfahren gemäss der Erfindung hergestellt werden können, seien genannt: 2,9-Dimethyl-, 4,11-Dimethyl-, 1,8-Dimethyl-, 3,10-Dimethyl-, 3,8-Dimethyl-, 2,9-Dichlor-, 4,11-Dichlor-, 1,8-Dichlor-, 3,10-Dichlor-, 3,8-Dichlor-, 2,9-Dicarboxy-, 2,9-Dicarboäthoxy-, 2,9-Dicarbomethoxy-, 2,9-Difluor-, 2,9-Ditri-fluormethyl- und 2,9-Dimethoxychinacridon. Bevorzugte Ausführungsformen stellen die Verfahren dar, die 2,9-Dimethyl-, 2,9-Dichlor-, 4,11-Dichlor-, 4,11-Dimethylchinacridon ergeben.

Die Beispiele der gemäss der Erfindung herstellbaren substituierten Chinacridone sind nicht nur auf diejenigen begrenzt, die symmetrisch substituiert sind, sondern umfassen auch asymmetrische substituierte Chinacridone, z. B. 1, 2, 3- oder 4-Chlor-, -fluor-, -Trifluormethyl-, -Methyl-, -Carboxy-, -Carboäthoxy- und -Carbomethoxychinacridone und die entsprechenden 1,3- oder 2,4-disubstituierten Derivate, die aus Diarylaminoterephthalsäuren, die zwei ungleiche Arylaminogruppen enthalten, hergestellt werden. Hierzu gehören ferner beispielsweise asymmetrisch substituierte Chinacridone, die aus 2,5-Diarylaminoterephthalsäuren hergestellt werden, in denen an jedem Arylaminoring ein anderer Substituent, z. B. Chlor und Methyl, vorhanden ist, so dass 2-Chlor-9-methyl-chinacridon gebildet wird.

Das bevorzugte Verfahren gemäss der Erfindung eignet sich auch zur Synthese von Chinacridonen in Form von festen Lösungen. Eine feste Lösung von Chinacridonen weist gemäss der Definition in der US-PS 3 160 510 ein Röntgenbeugungsbild auf, das nicht die Summe ihrer einzelnen Komponenten ist; vielmehr zeigt sie ein einzigartig anderes Röntgendiagramm. Als Beispiel einer nach diesem Verfahren hergestellten festen Lösung ist eine aus unsubstituiertem Chinacridon und 2,9-Dimethylchinacridon im Gewichtsverhältnis von 1:1 bestehende feste Lösung zu nennen, deren Röntgenbeugungsbild von der Summe ihrer Komponenten verschieden ist.

Als repräsentative Beispiele von festen Lösungen, die nach dem Verfahren gemäss der Erfindung hergestellt werden können, sind 4,11-Dichlorchinacridon/Chinacridon, 2,9-Dimethylchinacridon/Chinacridon, 2,9-Dichlorchinacridon/Chinacridon und 4,11-Dimethylchinacridon/Chinacridon zu nennen. Dies sind sämtlich binäre feste Lösungen. Ternäre feste Lösungen, z. B. 4,11-Dichlorchinacridon/2,9-Dichlorchinacridon/Chinacridon, können ebenfalls hergestellt werden. Bevorzugt werden feste Lösungen, die binär sind und aus zwei Chinacridonen aus der aus Chinacridon, 4,11-Dichlorchinacridon, 2,9-Dichlorchinacridon und 2,9-Dimethylchinacridon bestehenden Gruppe bestehen.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Eignung des Verfahrens gemäss der Erfindung für die Synthese sowohl von substituierten als auch unsubstituierten Chinacridonen sowie von festen Lösungen von Chinacridonen. In diesen Beispielen verstehen sich die Teile als Gewichtsteile.

Beispiel 1

In einen Kolben, der mit Rührer, Abscheider mit Rückflussleitung, Thermometer und elektrischem Heizmantel versehen ist, werden 2400 Teile Perchloräthylen und 84 Teile p-Toluolsul-

fonsäuremonohydrat gegeben. Der Inhalt wird bei 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, bis das gesamte Wasser im System (etwa 7,8 Teile) entfernt ist, dann auf 90 °C gekühlt und mit 132 Teilen Äthylenglykol und 132 Teilen 2,5-Dianilinoterephthalsäure versetzt, worauf das Reaktionsgemisch in 2 Std. auf 116 °C erhitzt wird. Der Inhalt wird insgesamt 16 Stunden bei 116 bis 117 °C gerührt. Während dieses Erhitzens wird das durch die Reaktion gebildete Wasser ständig zusammen mit Äthylenglykol und Perchloräthylen abdestilliert. Die Wasser-Äthylenglykol-Schicht wird entfernt, während der Perchloräthylen-Anteil in das Reaktionsgemisch zurückgeführt wird. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der erhaltene Feststoff erneut in 2000 Teilen Wasser und 120 Teilen 50%iger Natriumhydroxydlösung aufgeschlämmt, 3 Stunden gekocht und filtriert. Der Feststoff wird alkalifrei gewaschen und bei 82 °C getrocknet. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie das Röntgenbeugungsbild zeigt, ein Gemisch von γ -Chinacridon und einer geringen Menge β -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 94,4% der Theorie erhalten.

Beispiel 2

Der Versuch wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur durchgeführt. In einen mit Rührer, Abscheider mit Rückflussleitung, Thermometer und elektrischem Heizmantel versehenen Kolben werden 2400 Teile Perchloräthylen, 90 Teile 2,4-Dimethylbenzolsulfonsäure und 9,3 Teile eines wässrigen Breies von Chinacridon (Gehalt an Trockensubstanz 29%) gegeben. Der Inhalt wird bei 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, bis das gesamte Wasser im System entfernt ist, worauf 132 Teile 2,5-Dianilinoterephthalsäure und 132 Teile Äthylenglykol zugesetzt werden und das Gemisch 6 Stunden bei einer Rückflusstemperatur von 116 bis 117 °C erhitzt wird. Nach 6 Stunden werden 33 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss bei einer Temperatur von 116 bis 117 °C für eine Gesamtdauer von 16 Stunden fortgesetzt wird. Während des Erhitzens wird das bei der Reaktion gebildete Wasser ständig mit Äthylenglykol und Perchloräthylen abdestilliert. Die Wasser-Äthylenglykol-Schicht wird entfernt, während das Perchloräthylen in das Reaktionsgemisch zurückgeführt wird. Das Reaktionsgemisch wird gekühlt und filtriert. Der erhaltene Feststoff wird in 2000 Teilen Wasser, das 80 Teile 50%ige Natriumhydroxydlösung enthält, erneut aufgeschlämmt und gekocht. Der Feststoff wird abfiltriert, alkalifrei gewaschen und bei 82 °C getrocknet. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie das Röntgenbild zeigt, γ -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 95% der Theorie erhalten.

Beispiel 3

Der Versuch wird in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur durchgeführt. 2400 Teile Perchloräthylen, 84 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat und 16,7 Teile wässriger Chinacridonbrei (Gehalt an Trockensubstanz 16,1%) werden in den Kolben gegeben. Das Gemisch wird bei 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, bis das gesamte Wasser im System entfernt ist, worauf die Temperatur 122 °C erreicht. Dann werden 99 Teile Äthylenglykol, 132 Teile 2,5-Dianilinoterephthalsäure und 37,5 Teile Benzol bei 90 °C aufgegeben und in 2 Stunden auf eine Rückflusstemperatur von 116 bis 121 °C erhitzt. Nach 6 Stunden werden 33 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss bei einer Temperatur von 121 bis 122 °C für eine Gesamtdauer von 16 Stunden fortgesetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 °C gekühlt und filtriert. Der erhaltene Feststoff wird in 5000 Teilen Wasser und 300 Teilen 50%iger NaOH-Lösung erneut aufgeschlämmt und 3 Stunden gekocht. Der Feststoff wird abfiltriert, alkalifrei gewaschen und bei 82 °C getrocknet. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie das Röntgenbeugungsbild zeigt, γ -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 97,4% der Theorie erhalten.

Beispiel 4

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 2400 Teile Perchloräthylen, 7,6 Teile Benzolsulfonsäure (90%ig) und 16,7 Teile wässriger Chinacridonbrei (Gehalt an Trockensubstanz 16,1%) in den Kolben gegeben. Das Gemisch wird bei 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, bis das gesamte Wasser im System entfernt ist. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 99 Teile Äthylenglykol und 132 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure zugesetzt werden und das Gemisch in 2 Stunden auf eine Rückflusstemperatur von 116 bis 121 °C erhitzt wird. Nach 6stündigem Erhitzen am Rückfluss werden 33 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss bei einer Temperatur von 121 bis 122 °C für eine Gesamtdauer von 16 Stunden fortgesetzt wird. Der Versuch wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise fortgesetzt und zu Ende geführt. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, γ -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 98,8% der Theorie erhalten.

Beispiel 5

Der Versuch wird auf die in Beispiel 4 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch 100 Teile 2-Naphthalinsulfonsäure anstelle von Benzolsulfonsäure verwendet werden. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, γ -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 99,2% der Theorie erhalten.

Beispiel 6

Der Versuch wird auf die in Beispiel 4 beschriebene Weise durchgeführt, wobei jedoch 42,4 Teile Methansulfonsäure anstelle von Benzolsulfonsäure verwendet werden. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, γ -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 91,9% der Theorie erhalten.

Beispiel 7

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 2400 Teile Perchloräthylen und 68,3 Teile Chlorp-xylol (0,48 Mol) aufgegeben. Dann werden 35,4 Teile «Sulfan» (0,44 Mol) tropfenweise innerhalb von 15 Minuten zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wird 1 Stunde bei 118 bis 120 °C erhalten. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 132 Teile Äthylenglykol und 132 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure zugesetzt werden und das Reaktionsgemisch in 2 Std. auf eine Rückflusstemperatur von 121 bis 122 °C erhitzt wird. Nach 6stündigem Erhitzen am Rückflusskühler werden 40 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss bei 121 bis 122 °C 16 Stunden fortgesetzt wird. Der Versuch wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise fortgesetzt und zu Ende geführt. Als Produkt wird ein bläulich-roter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, ein Gemisch von β - und γ -Chinacridonen enthält, in einer Ausbeute von 98,1% der Theorie erhalten.

Beispiel 8

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 2400 Teile Perchloräthylen, 16,7 Teile wässriger Chinacridonbrei (Gehalt an Trockensubstanz 16%) und 72,1 Teile p-Toluolsulfonsäure aufgegeben. Das Gemisch wird bei 116 bis 122 °C am Rückfluss erhitzt, um das gesamte Wasser aus dem System zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 132 Teile Äthylenglykol, 132 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure und 6 Teile Methansulfonsäure zugesetzt werden und das Gemisch 2 Stunden auf eine Rückflusstemperatur von 121 bis 122 °C erhitzt wird. Nach 6stündigem Erhitzen am Rückfluss werden 40 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss bei einer Temperatur von 121 bis 122 °C für insgesamt 16 Stunden fortgesetzt wird. Der Versuch wird auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise fort-

gesetzt und zu Ende geführt. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, γ -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 95,5% der Theorie erhalten.

5 Beispiel 9

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 1920 Teile Perchloräthylen, 144 Teile p-Toluolsulfonsäure und 13,3 Teile wässriger Chinacridonbrei (Gehalt an Trockensubstanz 24,6%) aufgegeben. Das Gemisch wird bei 10 einer Temperatur von 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, bis das gesamte Wasser aus dem System entfernt ist. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 113 Teile Äthylenglykol und 226 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure zugesetzt werden. Das Gemisch wird 16 Stunden bei einer Temperatur 15 von 121 bis 122 °C am Rückfluss erhitzt. Alle 2 Stunden wird das gleiche Volumen Äthylenglykol, wie es sich in der Kondensationsfalle durch Verdampfung sammelt, dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Die während des Erhitzens insgesamt zugesetzte Äthylenglykolmenge beträgt 67,4 Teile. Der Versuch 20 wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise fortgesetzt und zu Ende geführt. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, γ -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 99,5% der Theorie erhalten.

25 Beispiel 10

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 2400 Teile Perchloräthylen und 84 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat bei einer Temperatur von 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, bis das Wasser aus dem Reaktions- 30 gemisch entfernt ist. Nach Zugabe von 132 Teilen Äthylenglykol und 132 Teilen 2,5-Dianiliniterephthalsäure wird das Gemisch insgesamt 16 Stunden bei einer Temperatur von 118 °C am Rückfluss erhitzt. Der Versuch wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise fortgesetzt und zu Ende geführt. Als 35 Produkt wird ein violetter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, β -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 96% der Theorie erhalten.

Beispiel 11

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 2400 Teile Xylol und 84 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat aufgegeben. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von 133 bis 136 °C am Rückfluss erhitzt, um das 40 gesamte Wasser aus dem System zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 132 Teile Äthylenglykol und 132 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure zugesetzt werden und das Gemisch auf eine Rückflusstemperatur von 133 bis 136 °C erhitzt wird. Das Erhitzen am Rückfluss wird für eine 45 Gesamtdauer von 16 Stunden fortgesetzt und der Versuch auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise zu Ende geführt. Als Produkt wird ein rötlich-violetter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, ein Gemisch von β - und γ -Chinacridonen enthält, in einer Ausbeute von 95,7% der Theorie erhalten.

55 Beispiel 12

Der in Beispiel 11 beschriebene Versuch wird wiederholt, wobei jedoch Benzol anstelle von Xylol verwendet und das Erhitzen am Rückfluss 48 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C, die hierbei aufrecht erhalten wird, durchgeführt wird. Als 60 Produkt wird ein roter Fettstoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, α -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 38,8% der Theorie erhalten.

Beispiel 13

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 1280 Teile Perchloräthylen, 88 Teile Äthylenglykol, 56 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat und 88 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure aufgegeben. Der Kolben wird mit Stickstoff gespült und der Inhalt auf 120 °C erhitzt. Bei 120 °C

wird ein Rückflussskühler aufgesetzt, damit Stickstoff langsam über die Oberfläche der Flüssigkeit im Kolben zur Entfernung des Reaktionswassers strömen kann. Nach 16stündigem Erhitzen am Rückfluss bei einer Temperatur von 120 °C wird der Versuch auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise zu Ende geführt. Als Produkt wird ein violetter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, ein Gemisch von β - und γ -Chinacridonen enthält, in einer Ausbeute von 95% der Theorie erhalten.

Beispiel 14

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 280 Teile o-Dichlorbenzol, 40 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat, 20 Teile 2,5-Di(p-chloranilino)terephthalsäure und 20 Teile Äthylenglykol aufgegeben. Der Inhalt wird auf eine Rückflusstemperatur von etwa 155 °C erhitzt. Nach 6stündigem Erhitzen am Rückfluss bei 155 °C werden 10 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss für insgesamt 16 Stunden bei 155 °C fortgesetzt wird. Der Versuch wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise zu Ende geführt. Als Produkt wird 2,9-Dichlorchinacridon in einer Ausbeute von 89,2% der Theorie erhalten.

Beispiel 15

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 320 Teile Perchloräthylen und 40 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat aufgegeben. Das Gemisch wird bei 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, um das gesamte Wasser aus dem System zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 20 Teile Äthylenglykol und 20 Teile 2,5-Di(p-chloranilino)terephthalsäure zugesetzt werden und das Gemisch auf eine Rückflusstemperatur von 118 bis 122 °C erhitzt wird. Nach 6stündigem Erhitzen am Rückflussskühler werden 20 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss weitere 10 Stunden fortgesetzt wird. Der Versuch wird auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise zu Ende geführt. Als Produkt wird 2,9-Dichlorchinacridon in einer Ausbeute von 89,2% der Theorie erhalten.

Beispiel 16

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 2400 Teile Perchloräthylen und 84 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat aufgegeben. Das Gemisch wird bei 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, bis das gesamte Wasser im System entfernt ist. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 132 Teile Äthylenglykol und 132 Teile 2,5-Di(p-toluidino)terephthalsäure zugesetzt werden und das Gemisch in 2 Stunden auf eine Rückflusstemperatur von 120 bis 122 °C erhitzt wird. Nach 7stündigem Erhitzen am Rückfluss werden 40 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss weitere 9 Stunden bei einer Temperatur von 121 bis 122 °C fortgesetzt wird. Der Versuch wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise zu Ende geführt. Als Produkt wird 2,9-Dimethylchinacridon in einer Ausbeute von 94,6% der Theorie erhalten.

Beispiel 17

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 2400 Teile Perchloräthylen und 84 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat aufgegeben. Das Gemisch wird auf eine Rückflusstemperatur von 116 bis 121 °C erhitzt und am Rückfluss erhitzt, bis das gesamte Wasser im System entfernt worden ist. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 66 Teile Äthylenglykol und 132 Teile 2,5-Di(p-toluidino)terephthalsäure zugesetzt werden und das Gemisch in 2 Stunden auf eine Rückflusstemperatur von 121–122 °C erhitzt wird. Nach 7stündigem Erhitzen am Rückfluss werden 20 Teile Äthylenglykol zugesetzt. Das Gemisch wird weitere 9 Stunden bei 121° bis 122 °C am Rückfluss erhitzt. Der Versuch wird auf

die in Beispiel 1 beschriebene Weise zu Ende geführt. Als Produkt wird 2,9-Dimethylchinacridon in einer Ausbeute von 93,4% erhalten.

5 Beispiel 18

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 1920 Teile Perchloräthylen und 28,6 Teile wässriger Chinacridonbrei (Gehalt an Trockensubstanz 16,6%) aufgegeben. Das Gemisch wird bei 116 bis 121 °C am Rückflussskühler erhitzt, bis das gesamte Wasser im System entfernt ist. Das Gemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 144 Teile der rohen gemischten Isomeren von Toluolsulfonsäure, 170 Teile Äthylenglykol und 226 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure zugesetzt werden und das Gemisch in 2 Stunden auf eine Rückflusstemperatur von 116 bis 121 °C erhitzt wird. Nach 6stündigem Erhitzen am Rückfluss werden 51 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss bei einer Temperatur von 121 bis 122 °C 16 Stunden fortgesetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird gekühlt und der Versuch auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise zu Ende geführt. Als Produkt wird ein roter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, γ -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 97,3% der Theorie erhalten.

25 Beispiel 19

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 250 Teile o-Dichlorbenzol, 22 Teile Äthylenglykol, 22 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure und 5 Teile 75%ige Perchlorsäure aufgegeben. Das Gemisch wird zur Auslösung des Rückflusses auf 155 °C erhitzt. Das Erhitzen am Rückfluss wird 16 Stunden bei 15 °C fortgesetzt, worauf der Versuch auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise zu Ende geführt wird. Als Produkt wird ein bläulich-roter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, γ - und β -Chinacridonen enthält, in einer Ausbeute von 94,2% der Theorie erhalten.

Beispiel 20

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 320 Teile Perchloräthylen und 14 Teile p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (Reinheit 99%) aufgegeben. Das Gemisch wird bei 116 bis 121 °C am Rückfluss erhitzt, um das Wasser im System zu entfernen. Das Gemisch wird auf 90 °C gekühlt, worauf 10 Teile 2,5-Dianiliniterephthalsäure, 10 Teile 2,5-Di-p-toluidiniterephthalsäure und 22 Teile Äthylenglykol zugesetzt werden und das Gemisch 5 Stunden bei 118 °C am Rückfluss erhitzt wird. Nach 5stündigem Erhitzen am Rückfluss werden 8 Teile Äthylenglykol zugesetzt, worauf das Erhitzen am Rückfluss bei 118 bis 122 °C für eine Gesamtdauer von 16 Stunden fortgesetzt wird. Das Gemisch wird gekühlt und filtriert. Der erhaltene Feststoff wird in heissem verdünntem Ätzalkali erneut aufgeschlämmt, filtriert, alkalifrei gewaschen und bei 82 °C getrocknet. Als Produkt wird ein kastanienbrauner Feststoff, der eine feste Lösung von Chinacridon und 2,9-Dimethylchinacridon enthält, in einer Ausbeute von 92% der Theorie erhalten. Dieses Produkt hat ein anderes Röntgenbeugungsbild als Chinacridon oder 2,9-Dimethylchinacridon oder die Summe der beiden Verbindungen.

Beispiel 21

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur und der dort genannten Materialmengen wird der Inhalt des Reaktionskolbens 20 Stunden bei 111 bis 115 °C am Rückfluss erhitzt. Während dieser Zeit wird die Flüssigphase kontinuierlich kondensiert und ohne Entfernung des als Nebenprodukt gebildeten Wassers in das Reaktionsprodukt zurückgeführt. Als Produkt wird ein violetter Feststoff, der, wie sein Röntgenbeugungsbild zeigt, β -Chinacridon enthält, in einer Ausbeute von 26,5% der Theorie erhalten.